

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-275445

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl.

C09J163/00
C09J121/00
H05K 3/38

(21)Application number : 2001-081844

(71)Applicant : ARAKAWA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.03.2001

(72)Inventor : TSUCHIYA KAORU
AIDA HIDEKI**(54) ADHESIVE FOR PRINTED CIRCUIT****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive for a printed circuit, capable of exhibiting further excellent heat resistance, adhering property, processing property, etc., comparing with conventional epoxy resin-based adhesive.

SOLUTION: This adhesive for the printed circuit is characterized by consisting of (A) a methoxy group-containing silane-modified epoxy resin obtained by performing a de-alcohol reaction of (1) a bisphenol type epoxy resin with (2) a methoxysilane partially condensed material, (B) a synthetic rubber, (C) a curing agent for an epoxy resin, (D) a sol-gel curing accelerator and (E) a solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-275445
(P2002-275445A)

(43)公開日 平成14年9月25日(2002.9.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 J 163/00		C 0 9 J 163/00	4 J 0 4 0
121/00		121/00	5 E 3 4 3
H 0 5 K 3/38		H 0 5 K 3/38	E

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-81844(P2001-81844)

(22)出願日 平成13年3月22日(2001.3.22)

(71)出願人 000168414

荒川化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号

(72)発明者 土屋 薫

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内

(72)発明者 合田 秀樹

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プリント配線板用接着剤

(57)【要約】

【課題】 従来のエポキシ樹脂系接着剤に比較して、一層優れた耐熱性、接着性、加工性等を発揮しうるプリント配線板用接着剤を提供する。

【解決手段】 ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)およびメトキシシラン部分縮合物(2)を脱アルコール反応させて得られるメトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)、合成ゴム(B)、エポキシ樹脂用硬化剤(C)、ゾルーゲル硬化促進剤(D)ならびに溶剤(E)からなることを特徴とするプリント配線板用接着剤を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスフェノール型エポキシ樹脂（1）およびメトキシシラン部分縮合物（2）を脱アルコール反応させて得られるメトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂（A）、合成ゴム（B）、エポキシ樹脂用硬化剤（C）、ゾルーゲル硬化促進剤（D）ならびに溶剤（E）からなることを特徴とするプリント配線板用接着剤。

【請求項2】 ビスフェノール型エポキシ樹脂（1）が平均エポキシ当量350～1000g/e qのビスフェノール型エポキシ樹脂である請求項1記載のプリント配線板用接着剤。

【請求項3】 メトキシシラン部分縮合物（2）が、テトラメトキシシラン又はメチルトリメトキシシランの部分縮合物である請求項1または2記載のプリント配線板用接着剤。

【請求項4】 メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂（A）が、メトキシシラン部分縮合物（2）のシリカ換算重量/ビスフェノール型エポキシ樹脂（1）の重量（重量比）で0.25～1.2である請求項1～3のいずれかに記載のプリント配線板用接着剤。

【請求項5】 合成ゴム（B）がポリイソブテン、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、およびクロロプレンゴムから選ばれる少なくとも1種である請求項1～4のいずれかに記載のプリント配線板用接着剤。

【請求項6】 エポキシ樹脂用硬化剤（C）がフェノール樹脂系硬化剤である請求項1～5のいずれかに記載のプリント配線板用接着剤。

【請求項7】 ゾルーゲル硬化促進剤（D）が、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸錫から選ばれる少なくとも1種である請求項1～6のいずれかに記載のプリント配線板用接着剤。

【請求項8】 溶剤（E）が、沸点が70～110℃のものである請求項1～7のいずれかに記載のプリント配線板用接着剤。

【請求項9】 合成ゴム（B）の配合割合が、メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂（A）の硬化残分100重量部に対して30～100重量部であり、かつエポキシ樹脂用硬化剤（C）の配合割合が、メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂（A）に由来するエポキシ基1当量に対してエポキシ樹脂用硬化剤（C）中の活性水素を有する官能基が0.5～1.2当量である請求項1～8のいずれかに記載のプリント配線板用接着剤。

【請求項10】 フレキシブルプリント配線基板用接着剤である請求項1～9のいずれかに記載のプリント配線板用接着剤。

【請求項11】 テープオートメーテッドボンディングテープ用接着剤である請求項1～9のいずれかに記載のプリント配線板用接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプリント配線板用接着剤に関する。特に、フレキシブルプリント基板用接着剤組成物や、TAB（テープオートメーテッドボンディング）方式と称する半導体集積回路実装用テープ（以下、「TABテープ」と略す）に好適な接着剤組成物に関する。本発明のプリント配線板用接着剤は、特に接着性、耐熱性および加工性に優れる。

【0002】

【従来の技術】フレキシブルプリント配線板は、一般に耐熱性および電気絶縁性に優れたポリイミド等を素材とする耐熱性有機絶縁フィルムに接着剤を介して銅箔等の導体を接着して一体化させたものであるが、当該接着剤としては高接着性の観点からエポキシ樹脂系接着剤が用いられている。しかし最近では、配線密度や実装密度の格段の増加に伴ない、配線個所や実装部品からの発熱等に起因してエポキシ樹脂系接着剤の耐熱性や接着性につき一層の向上要求がある。また、TABテープは基本的にはフレキシブルプリント配線板と同一のものであり、材料構成や要求諸特性も基本的に共通するが、要求特性レベルに応じて両者が使い分けられているのが現状である。

【0003】また、エポキシ樹脂系接着剤を用いて異種材料を接着すると、熱サイクルによって接着剤層に大きな歪みが発生し、接合部が破壊されることがある。このような内部歪みを吸収し、内部応力の発生を防止せんとして、接着剤にたわみ性を持たせる試みがなされている。例えば特開平10-335768号公報には、接着剤中に合成ゴムなどを添加する方法が開示されているが、エポキシ樹脂に合成ゴムを添加した当該接着剤は剥離強度に優れるものの、耐熱性は満足しうるものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、プリント配線板用接着剤である従来のエポキシ樹脂系接着剤に比較して、一層優れた耐熱性、接着性、加工性等を発揮しうるプリント配線板用接着剤を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は前記課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、特定のエポキシ樹脂を特定のメトキシシラン化合物で変性してなるメトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂を必須構成成分とする樹脂組成物を用いることにより、前記目的に合致したプリント配線板用接着剤が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、ビスフェノール型エポキシ樹脂（1）およびメトキシシラン部分縮合物（2）を脱アルコール反応させて得られるメトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂（A）、合成ゴム（B）、エ

ポキシ樹脂用硬化剤(C)、ゾルーゲル硬化促進剤(D)ならびに溶剤(E)からなることを特徴とするプリント配線板用接着剤に係る。また本発明は、フレキシブルプリント配線基板用接着剤、およびテープオートメーテッドボンディングテープ用接着剤に係る。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明で用いるメトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)は、上記の通り、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)とメトキシシラン部分縮合物(2)から構成される。当該ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)は、ビスフェノール類とエピクロロヒドリンまたはβ-メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシドとの反応により得られるものである。ビスフェノール類としては、フェノールまたは2,6-ジハロフェノールと、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン、ベンゾフェノン等のアルデヒド類もしくはケトン類との反応物の他、ジヒドロキシフェニルスルフィドの過酸による酸化、ハイドロキノン同士のエーテル化反応等により得られるものがあげられる。

【0008】また、ビスフェノール型エポキシ樹脂

(1)は、メトキシシラン部分縮合物(2)と脱アルコール反応しうる水酸基を有するものである。当該水酸基は、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)を構成するすべての分子に含有されている必要はなく、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)として、水酸基を有していればよい。ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)のエポキシ当量は、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)の構造により異なるため、用途に応じて適当なエポキシ当量のことを適宜に選択して使用できるが、350以上1000g/eq以下であるものが好適である。350g/eq未満では、得られる接着層の高温下での密着性が低下する傾向にあり、また1000g/eqを超えるとメトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂の保存安定性が低下する傾向がある。これらビスフェノール型エポキシ樹脂(1)の中でも、特にビスフェノールA型エポキシ樹脂が、最も汎用され低価格であり好ましい。

【0009】また、メトキシ含有シラン変性エポキシ樹脂(A)を構成するメトキシシラン部分縮合物(2)としては、一般的にゾルーゲル法に用いられているメトキシシランを部分的に加水分解、縮合したオリゴマーを使用できる。たとえば、一般式： $R_p Si(OCH_3)_{4-p}$ (式中、pは0または1の整数を示し、Rは炭素数6以下の低級アルキル基又はフェニル基を示す。)で表される化合物の部分縮合物等を例示できる。なお、pが2~4である場合は、3次元架橋が起こらなくなるため、最終的に得られるプリント配線板用接着剤に所望の高耐熱性を付与し得ない。

【0010】前記メトキシシラン部分縮合物(2)の具体例としては、テトラメトキシシランの部分縮合物；メ

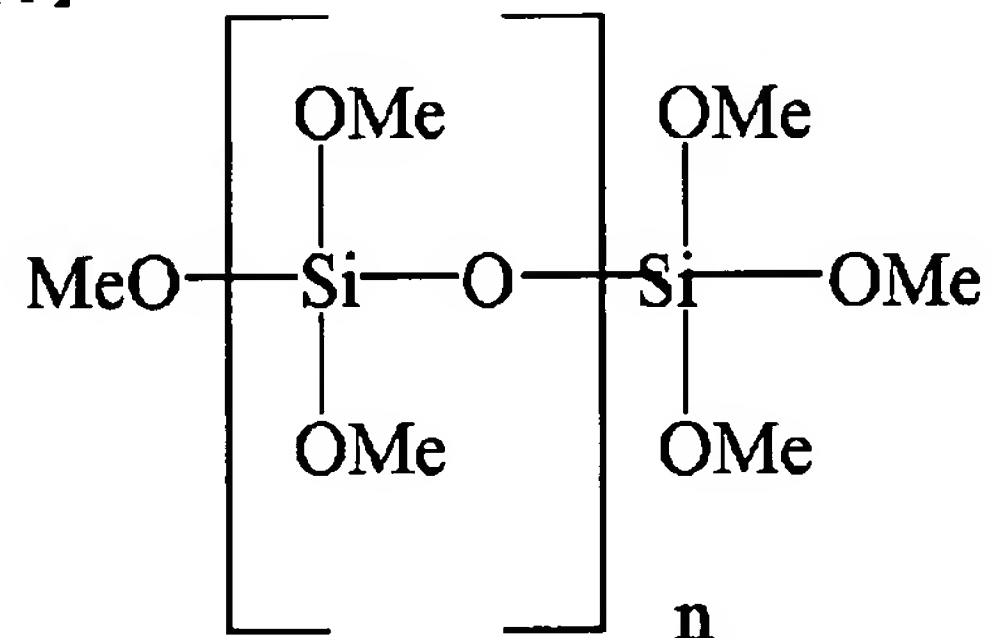
チルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等のトリメトキシシラン類の部分縮合物があげられる。これらの中でも、プリント基板用接着剤としてはテトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン等の部分縮合物等が、ゾルーゲル硬化速度が大きいと好ましい。

【0011】メトキシシラン部分縮合物(2)は、上記物質の中から1種または2種以上を適宜選択すればよいが、1分子当たりのSiの平均個数は3~12であることが好ましい。Siの平均個数が3未満であると、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)との脱アルコール反応の際、副生アルコールと一緒に系外に流出する有毒なメトキシシラン類の量が増えるため好ましくない。また12を超えると、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)との反応性が落ち、目的とするメトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)を得るのに長時間を要するため好ましくない。

【0012】特に、一般式：

【0013】

【化1】



【0014】(式中、Meはメチル基を示し、nの平均繰り返し単位数は2~7である。)で表されるテトラメトキシシランの部分縮合物が好ましい。当該部分縮合物は、脱メタノール反応において、副生メタノールとともに系外流出し得る有毒なテトラメトキシシランがほとんど存在せず、反応操作や安全衛生の点からも好ましい。

【0015】本発明で用いるメトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)は、前記ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)と、メトキシシラン部分縮合物(2)との脱アルコール反応により得られる。ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)とメトキシシラン部分縮合物(2)の使用割合は、得られるメトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)中に、メトキシ基が残存するような割合であれば特に制限されないが、メトキシシラン部分縮合物(2)のシリカ換算重量/ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)の重量(重量比)が0.25~1.2の範囲であるのが好ましい。ここでメトキシシラン部分縮合物(2)のシリカ換算重量とは、メトキシシラン部分縮合物(2)がゾルーゲル反応しシリカに硬化した時の重量

である。

【0016】かかるメトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)の製造は、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)とメトキシシラン部分縮合物(2)を仕込み、加熱して副生するアルコールを留去または冷却管で還流させて系内に戻すことにより行なわれる。反応温度は50~130℃程度、好ましくは70~110℃であり、全反応時間は1~15時間程度である。この反応は、メトキシシラン部分縮合物(2)自体の重縮合反応を防止するため、実質的に無水条件下で行うのが好ましい。

【0017】また、上記の脱アルコール反応に際しては、反応促進のために従来公知の触媒の内、エポキシ環を開環しないものを使用することができる。該触媒としては、たとえば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、砒素、セリウム、硼素、カドミウム、マンガンのような金属；これら金属の酸化物、有機酸塩、ハロゲン化物、メトキシド等があげられる。これらの中でも、特に有機錫、有機酸錫が好ましく、具体的には、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸錫等が有効である。

【0018】また、上記反応は溶剤中でも、無溶剤でも行うこともできる。溶剤としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)およびメトキシシラン部分縮合物

(2)を溶解し、且つこれらに対し非活性である有機溶剤であれば特に制限はない。このような有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン系、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系、トルエン、キシレン等の芳香族系、セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール等のアルコール類、ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒があげられる。これらの中でも、メチルエチルケトンなどの常圧での沸点が70~110℃のものが以下の理由により特に好ましい。すなわち、当該プリント配線板用接着剤を使用する際、ポリイミドなどの耐熱有機絶縁フィルム上にBステージ層(本接着剤の半硬化層)を形成させ、銅箔等の導体をホットプレスした後、更に加熱してCステージ層(本接着剤の完全硬化層)を形成させる製造過程を経るが、導体を接着させた後に加熱する際、多量の揮発分(溶剤など)が発生すると導体と接着剤層との間に気泡が発生し、導体表面に凹凸が出来るなどの問題が起こるためである。そのため、前記Bステージ層を作製する場合は、溶剤などの揮発分の残存量をできるだけ低減させ、Cステージ層の硬化残分中の揮発分残存率が5重量%以下になるよう調整する

のがよい。沸点が110℃を超える溶剤を使用した場合には、溶剤残存率を低下させるためにBステージ層の形成温度を過度に上昇させる必要があり、その結果、引き続くCステージ層と導体との層間密着性が不十分となるため好ましくない。また使用溶剤の沸点が70℃未満である場合は、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)とメトキシシラン部分縮合物(2)との脱アルコール反応に長時間を要するため好ましくない。

【0019】こうして得られたメトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)は、ビスフェノール型エポキシ樹脂(1)中の水酸基がシラン変性されてなるエポキシ樹脂を主成分とするが、当該メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)中には未反応のビスフェノール型エポキシ樹脂(1)や未反応のメトキシシラン部分縮合物(2)が含有されていてもよい。

【0020】メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)は、その分子中にメトキシシラン部分縮合物(2)に由来するメトキシシリル部位とビスフェノール型エポキシ樹脂に由来するエポキシ基を有している。このメトキシシリル部位は、溶剤の蒸発や加熱処理により、又は水分(湿気)との反応により、相互に結合した硬化物を形成する。かかる硬化物は、ゲル化した微細なシリカ部位(シロキサン結合の高次網目構造)を有するものである。従って、メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)中に含まれるメトキシ基は、用いたメトキシシラン部分縮合物(2)のメトキシ基の60モル%以上を保持しているのが好ましい。またエポキシ基はエポキシ樹脂硬化剤(C)と反応するものである。

【0021】本発明に用いる合成ゴム(B)としては、得られるプリント配線板用接着剤に適度のたわみ性を付与しうるものであればよい。例えば、ポリイソブテン、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴム等があげられるが、接着剤硬化層と導体との層間密着性や接着剤硬化層の電気特性を考慮すると、ニトリルゴム(以下、NBRとする)や分子末端にカルボキシル基含有するNBRが好ましい。合成ゴム(B)の配合割合は特に限定はされないが、接着剤硬化層と導体との層間密着性の点から、メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)の硬化残分100重量部に対して30~100重量部であるのが好ましい。当該配合割合が30重量部未満であれば、導体に対する硬化層の密着性が不十分となり、また100重量部を超えると耐熱性が低下する傾向がある。なお、メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)の硬化残分は次のようにして求められる。すなわち、メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)と当量のトリエチレンテトラミンを混合し、当該混合液をアルミカップ(50mm径)に約1gを秤り取り(計量①)、これを100℃で1時間、続いて200℃で2時間乾燥、硬化させて再計量(計量②)し、下式から算出する。

硬化残分(%) = (計量②-トリエチレンテトラミン重量) × 100 / 計量①

【0022】本発明に用いるエポキシ樹脂用硬化剤

(C)としては特に限定されず、公知のエポキシ樹脂用硬化剤であるフェノール樹脂系硬化剤、ポリアミン系硬化剤、ポリカルボン酸系硬化剤等を使用することができる。具体的には、フェノール樹脂系硬化剤としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック樹脂、ポリp-ビニルフェノール等があげられ、ポリアミン系硬化剤としてはジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジシアンジアミド、ポリアミドアミン(ポリアミド樹脂)、ケチミン化合物、イソホロンジアミン、m-キシレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等があげられ、ポリカルボン酸系硬化剤としては、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサクロロエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチル-3,6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸があげられる。

【0023】本発明のプリント配線用接着剤は、前記の通り、BステージおよびCステージを経て、目的とするプリント配線板とされる。Bステージでは、プリント配線板用接着剤の揮発分(メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)中の製造用溶剤、当該樹脂(A)のメトキシシリル部位のゾルーゲル硬化反応により副生するメタノール、プリント配線板用接着剤の配合成分である溶剤(E))の残存率を低減させることにより、引き続くCステージでの気泡発生を防ぐ必要がある。しかしながら、当該Bステージでは、引き続いて得られるCステージ層の導体に対する層間密着性も考慮する必要がある。すなわち、Bステージの接着剤層が導体と密着させる温度で十分な表面タックを発現しうよう、エポキシを残存させておく必要があり、そのためBステージにおいては当該樹脂(A)のエポキシ基との硬化が進行しない潜在性硬化剤を用いるのが好ましい。このような潜在性硬化剤としては、フェノール樹脂系硬化剤が最適である。

【0024】上記のBステージやCステージでの設計観点から、メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)とエポキシ樹脂用硬化剤(C)の配合割合は、メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)に由来するエポキシ基1当量に対してエポキシ樹脂用硬化剤(C)中の活性水素を有する官能基が0.5~1.2当量の範囲であるのが好ましい。

【0025】前記のように、Cステージでの接着剤硬化層の気泡発生を避けるため、Bステージでの揮発分残存

率の調整が重要となり、本発明の組成物においてゾルーゲル硬化促進剤(D)が必須使用される。ゾルーゲル硬化促進剤(D)としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、砒素、セリウム、硼素、カドミウム、マンガンのような金属；これら金属の酸化物、有機酸塩、ハロゲン化物、メトキシド等があげられる。これらの中でも、特に有機錫、有機酸錫が好ましく、具体的には、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸錫等が有効である。当該ゾルーゲル硬化促進剤(D)の使用量は、プリント基板用接着剤の硬化残分に対して0.1~5.0重量%であるのが好ましい。0.1%未満であれば、Bステージでのゾルーゲル硬化反応が完了せず、5%を超えると接着剤組成物に増粘が見られ、安定性が低下する傾向がある。

【0026】本発明に用いる溶剤(E)としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン系、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系、トルエン、キシレン等の芳香族系、セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール等のアルコール類、ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒があげられる。アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)の製造用溶剤を選定するのと同じ理由で、メチルエチルケトンが最も好ましい。溶剤(E)の配合割合は特に限定されず、プリント配線板用接着剤の塗布方法に応じて適宜決定すればよい。

【0027】本発明のプリント配線板用接着剤は、上記の各種必須構成成分、すなわちメトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)、合成ゴム(B)、エポキシ樹脂用硬化剤(C)、ゾルーゲル硬化促進剤(D)ならびに溶剤(E)を配合して調製される。

【0028】プリント配線板用接着剤の組成は、その用途に応じて適宜に調整できるが、通常は、当該接着剤から得られる硬化物中のシリカ換算重量が3~40重量%になるよう配合するのが好ましい。ここでシリカ換算重量とは、プリント配線板用接着剤中に含まれるメトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)に用いたメトキシシラン部分縮合物(2)をゾルーゲル硬化反応せしめて得られるシリカの重量をいう。

【0029】また、前記エポキシ樹脂組成物には、エポキシ樹脂と硬化剤との硬化反応を促進するための硬化促進剤(前記ゾルーゲル硬化促進剤(D)とは異なる)を含有させることができる。例えば、1,8-ジアザビス[5.4.0]ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミ

ン、ジメチルアミノエタノール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールなどの三級アミン類；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなどのイミダゾール類；トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィンなどの有機ホスフィン類；テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレートなどのテトラフェニルボロン塩などをあげることができる。当該硬化促進剤はエポキシ樹脂の100重量部に対し、0.1～5重量部の割合で使用するのが好ましい。

【0030】本発明のプリント配線板用接着剤には、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、充填剤、離型剤、表面処理剤、難燃剤、粘度調節剤、可塑剤、抗菌剤、防黴剤、レベリング剤、消泡剤、着色剤、安定剤、カップリング剤等を配合してもよい。

【0031】当該プリント配線基板用接着剤の使用方法としては、導体と耐熱絶縁フィルムとを接着する方法であれば特に限定されないが、フレキシブルプリント配線基板やTABテープ用接着剤として使用する場合には、例えば特開平6-338681号公報に記載された方法を好ましく適用できる。フレキシブルプリント配線基板に使用される耐熱性有機絶縁フィルムとしては、ポリイミド、ポリエーテルイミド、芳香族ポリアミドなどからなるいわゆる耐熱性フィルム、ポリエチレンテレフタレートまたはフレキシブルエポキシ／ガラスクロスなどからなる複合材料などが好適である。導体としては、銅が一般的に用いられる。

【0032】本発明のプリント配線板用接着剤をフレキシブルプリント配線板へ適用する方法につき説明する。耐熱性有機絶縁フィルムに本発明の接着剤を塗布し、Bステージ硬化させるが、得られるBステージ層の柔軟性を考慮して、当該硬化層の膜厚が10～35 μ m程度になるよう塗布量を調整するのがよい。また、Bステージ層の作製条件は、通常90～130℃、1～30分程度の範囲であればよい。90℃未満では溶剤（E）が残存しやすいため、またはアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂のゾルーゲル硬化反応が不十分なために、Cステージで接着剤硬化層が発泡する不利がある。130℃を超えると、アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂（A）のエポキシ基とエポキシ樹脂硬化剤（C）との反応が過度に進行するため、導体との層間密着性が不十分となる。ついで、得られたBステージ層上に銅箔を60～140℃でラミネートして張り合わせ、150～210℃程度に加熱して、接着剤層をCステージ硬化させる。

【0033】本発明の接着剤をTAB用途、すなわちT

AB用接着剤付きテープへ適用する方法につき説明する。前記フレキシブルプリント配線基板の作成方法と同様に、膜厚が10～15 μ m程度になるようにBステージ層を作製し、必要に応じて離型性保護フィルムを張り合わせるにより、TAB用接着剤付きテープが得られる。当該保護フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートなどが好ましく使用される。また、上記保護フィルム上にBステージ層を形成させ、ついでこれに耐熱性有機絶縁フィルムを張り合わせるによってもTAB用接着剤付きテープを作製できる。こうして得られるTAB用接着剤付きテープは、使用時に保護フィルムを取り去り、銅箔にラミネートして使用される。

【0034】

【発明の効果】本発明のプリント配線板用接着剤は、接着性、耐熱性、加工性等に優れるものであり、特に耐熱性有機絶縁フィルムと導体との接着用に好適である。

【0035】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を具体的に説明する。なお、各例中、%は特記なし限り重量基準である。

【0036】製造例1（メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂の製造）

攪拌機、冷却管、温度計、窒素吹き込み栓を備えた反応装置に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、商品名「エポトートYD-011」、エポキシ当量475g/eq）336.0gおよびメチルエチルケトン268.8gを加え、70℃で溶解した。更にテトラメトキシシラン部分縮合物（多摩化学（株）製、商品名「メチルシリケート51」）360.4gと、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.3gを加え、80℃で6時間還流反応させた後、50℃まで冷却し、メチルアルコール33.6gを加え、メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液を得た。なお、仕込み時の（メトキシシラン部分縮合物（2）のシリカ換算重量／エポキシ樹脂（1）の重量）＝0.55であり、（メトキシシラン部分縮合物（2）のメトキシ基の当量／ビスフェノール型エポキシ樹脂（1）の水酸基の当量）＝10.0である。本樹脂溶液の¹H-NMR（CDCl₃溶液）測定結果から、エポキシ環のメチンピーク（3.3ppm付近）が100%保持されていること、及びエポキシ樹脂中の水酸基のピーク（3.85ppm付近）が約50%減少していることを確認できた。得られたメトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液の硬化残分は50.8%、エポキシ当量は1400g/eq、硬化残分中に含まれるシリカ量の割合は36%であった。

【0037】製造例2（メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂の製造）

製造例1と同様の反応装置に、エポトートYD-011を332.0gおよびメチルエチルケトン400.0g

を加え、70℃で溶解した。更にメチルトリメトキシシラン部分縮合物（多摩化学（株）製、商品名「MTMS-A」）を251.0gおよびジブチル錫ジラウレート1.0gを加え、80℃で6時間還流反応させることにより、メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液を得た。なお、仕込み時の（メトキシシラン部分縮合物

（2）のシリカ換算重量／ビスフェノール型エポキシ樹脂（1）の重量）=0.51、（メトキシシラン部分縮合物（2）のメトキシ基の当量／ビスフェノール型エポキシ樹脂（1）の水酸基の当量）=5.2である。本樹脂溶液の¹H-NMR（CDCl₃溶液）測定結果から、エポキシ環のメチンピーク（3.3ppm付近）が100%保持されていること、及びエポキシ樹脂中の水酸基のピーク（3.85ppm付近）が消失していることが確認できた。得られたメトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液の硬化残分は49.9%、エポキシ当量は1400g/eq、硬化残分中に含まれるシリカ量の割合は35%であった。

【0038】製造例3（メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂の製造）

攪拌機、分水器、温度計、窒素吹き込み栓を備えた反応装置に製に、エポトートYD-011を185.0gおよびジエチレングリコールジメチルエーテル400.0gを加え、70℃で溶解した。更にメチルシリケート51を396.9gおよびジブチル錫ジラウレート1.0gを加え、90℃で6時間、脱メタノール反応させることにより、メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液を得た。なお、仕込み時の（メトキシシラン部分縮合物（2）のシリカ換算重量／ビスフェノール型エポキシ樹脂（1）の重量）=1.09、（メトキシシラン部分縮合物（2）のメトキシ基の当量／ビスフェノール型エポキシ樹脂（1）の水酸基の当量）=20.0である。本樹脂溶液の¹H-NMR（CDCl₃溶液）測定結果から、エポキシ環のメチンピーク（3.3ppm付近）が100%保持されていること、及びエポキシ樹脂中の水酸基のピーク（3.85ppm付近）が消失していることが確認できた。得られたメトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂溶液の硬化残分は39.5%、エポキシ当量は2500g/eq、硬化残分中に含まれるシリカ量の割合は53%であった。

【0039】比較製造例1

エポトートYD-011をメチルエチルケトンに溶解し、不揮発分40.0%、エポキシ当量1200g/eqのエポキシ樹脂溶液とした。

【0040】比較製造例2

エポトートYD-011とビスフェノールA型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、商品名「エポトートYD-127」、エポキシ当量190g/eq）を重量比2：3で混合したものをメチルエチルケトンに溶解し、不揮発分40%、エポキシ当量360g/eqのエポキシ樹脂

溶液とした。

【0041】比較製造例3

エポトートYD-011（640g）、メチルエチルケトンを640g、およびメチルシリケート51（521.3g）を配合し、不揮発分50%、エポキシ当量1300g/eq、硬化残分中に含まれるシリカ量の割合が42%のエポキシ樹脂-メトキシシラン樹脂溶液とした。

【0042】（プリント配線板用接着剤の調製）メトキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂（A）として前記の各樹脂溶液を、合成ゴム（B）としてニトリルゴム（日本ゼオン（株）製、商品名「NP1031」）を、エポキシ樹脂用硬化剤（C）としてフェノールノボラック樹脂（荒川化学工業（株）製、商品名「タマノル759」）を、ゾルゲル硬化促進剤（D）としてオクチル酸錫を、溶剤（E）としてメチルエチルケトンを、第1表に示すような配合量で混合して、各種の調整ワニス（プリント配線板用接着剤）を得た。

【0043】

【表1】

調製ワニスの種類	(A)成分		(B)成分	(C)成分	(D)成分	(E)成分
	種類	使用量				
(a1)	製造例1	100	15	7.6	1.0	40
(a2)	製造例2	100	15	7.6	1.0	40
(a3)	製造例3	100	12	4.2	0.8	10
(b1)	比較例1	100	12	8.8	0.8	20
(b2)	比較例2	100	12	29.4	0.8	40
(b3)	比較例3	100	15	8.2	1.0	40

【0044】表1中の数値の単位は、いずれも重量部である。

【0045】（試験板の作製）上記で得られたプリント配線板用接着剤（本発明のもの（実施例1～3）を順に組成物A～Cといい、また比較用のもの（比較例1～3）を順に組成物a～dという）を、乾燥後の膜厚が20μmとなるようにバーコーターでポリイミドフィルム上に塗布し、110℃で5分間乾燥し、接着剤層をBステージ化した。この接着剤層に銅箔を重ね、110℃でラミネートし、その後160℃で3時間加熱硬化（Cステージ化）させ、試験板を作成した。

【0046】（耐熱性、接着性）上記で得られた試験板を用い、以下の方法で接着剤性能を評価した。評価結果は第2表に示す。

（1）剥離強度

得られた試験板を固定して90°方向に50mm/分の速度で銅箔を引き剥がし、その強度を測定した（JISC6481に準拠）。

（2）半田耐熱性

得られた試験板をフロー半田浴に30秒間浮かべた後、膨れ、剥がれが生じない最高温度を測定した（JISC6481に準拠）。

【0047】

【表2】

	使用調製材	接着剤組成物	剥離強度 (kgf/cm)	半田耐熱性 (℃)
実施例 1	a 1	接着剤 A	2.2	390
実施例 2	a 2	接着剤 B	2.0	380
実施例 3	a 3	接着剤 C	2.3	400
比較例 1	b 1	接着剤 a	1.6	340
比較例 2	b 2	接着剤 b	1.4	330
比較例 3	b 3	接着剤 c	1.8	360

＊【0048】表2から明らかなように、本発明のプリント配線板用接着剤を用いてなるプリント配線板は、従来のエポキシ系接着剤を用いたプリント配線板に比べ、耐熱性や、銅箔に対する接着性に優れることが分かる。

＊

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J040 CA042 CA072 CA082 CA142
DA142 EB052 EB062 EC061
EC461 GA04 HB03 HB09
HB15 HB19 HB28 HB31 HB43
HC05 HC08 HC11 HD16 HD42
KA16 KA17 KA23 LA01 LA06
LA08 NA20
5E343 AA02 AA18 AA33 BB24 CC03
DD51 EE22 GG02